

DEFOAMING AGENT COMPOSITION

See English Equivalent
U.S. 5,531,929 and
EP 0640658

Patent number: JP7060008
Publication date: 1995-03-07
Inventor: KOBAYASHI HIDEKI
Applicant: DOW CORNING TORAY SILICONE
Classification:
- **international:** B01D19/04; C08K3/36; C08L83/06
- **european:** B01D19/04D2; C08K3/36
Application number: JP19930234245 19930826
Priority number(s): JP19930234245 19930826

Also published as:

EP0640658 (A2)
US5531929 (A1)
EP0640658 (A3)
EP0640658 (B1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP7060008**

PURPOSE: To obtain a defoaming agent composition with superb defoaming ability and persistence under strong alkalinity conditions by making the composition of specific pts.wt. of a liquid organic silicon polymer expressed by a specific formula and fine silica powder with a specified specific surface area respectively. **CONSTITUTION:** This defoaming agent composition is composed of 100 pts.wt. of a liquid organic silicon polymer expressed by formula I (R1 is a monovalent hydrocarbon group excepting an alkenyl group, preferably a methyl group or a phenyl group; R2 is a group selected from a group of a monovalent hydrocarbon, hydrogen atom and a hydroxyl group; R3 is an alkylene group, m is an integer of 2 or higher which indicates a degree of polymerization in the units of silalkylenesiloxane; n is an integer of 0 or higher which indicates a degree of polymerization in the units of diorganosiloxane, and m>=n), and 1 to 50 pts.wt. of silica fine powder with a specific surface area of at least 50m²/g. This defoaming agent composition has superb defoaming ability and persistence under strong alkalinity conditions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

See English Equivalents US 5,531,929 and
EP 0640658

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-60008

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F.I. 技術表示箇所
B 01 D 19/04 A
C 08 K 3/36
C 08 L 83/06 L RX

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全7頁)

(21) 出願番号	特願平5-234245	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月26日	(72) 発明者	小林秀樹 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

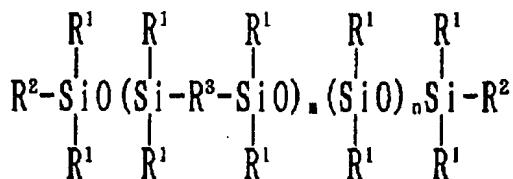
(54) 【発明の名称】 消泡剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 強アルカリ性条件下での消泡性および消泡持続性が優れる消泡剤組成物を提供する。

【構成】 (A)一般式:

【化1】

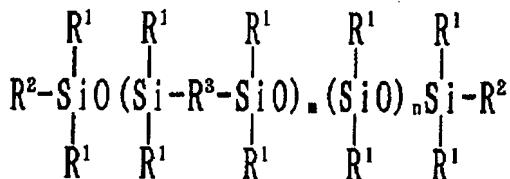


(式中、R¹はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、R²は一価炭化水素基、水素原子および水酸基からなる群から選択される基であり、R³はアルキレン基であり、mは2以上の整数であり、nは0以上の整数であり、かつm≥nである。)で表される液状有機ケイ素重合体100重量部および(B)比表面積が50m²/g以上であるシリカ微粉末1~50重量部からなる消泡剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一般式:

【化1】



(式中、 R^1 はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、 R^2 は一価炭化水素基、水素原子および水酸基からなる群から選択される基であり、 R^3 はアルキレン基であり、 m は2以上の整数であり、 n は0以上の整数であり、かつ $m \geq n$ である。) で表される液状有機ケイ素重合体

100重量部および

(B)比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるシリカ微粉末

1~50重量部からなる消泡剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は消泡剤組成物に関し、詳しくは、強アルカリ性条件下での消泡性および消泡持続性が優れる消泡剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ジオルガノポリシロキサンを主剤とする消泡剤組成物は、アルコール、ポリエステル、鉱油、植物油、合成油等の非シリコーン油を主剤とする消泡剤組成物に比べて、少量の添加で優れた消泡性を発揮するため、化学工業、食品工業、石油工業、繊維工業、プラスチック工業、セメント工業、塗料・接着剤工業等の分野で破泡剤、抑泡剤として広く利用されている。しかし、ジオルガノポリシロキサンを主剤とする消泡剤組成物といえども、強アルカリ性条件下ではその消泡性および消泡持続性が非シリコーン系油を主剤とする消泡剤組成物と同様低下してしまい、消泡剤組成物を連続的または断続的に添加しなければならないという問題があった。

【0003】 従来かかる問題点を解決するため、数多くの消泡剤組成物が提案されている。このような消泡剤組成物としては、例えば、オルガノポリシロキサン、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン、シリカ微粉末、界面活性剤および水からなる消泡剤組成物

(特開昭56-48211号公報参照)、オキシアルキレン基とアミノ基含有有機基を含有するオルガノポリシロキサンを主剤とする消泡剤組成物(特開昭59-69110号公報参照)、オルガノポリシロキサン、ジオルガノシロキサンオリゴマーにより表面処理されたシリカ微粉末からなる消泡剤組成物(特公平4-42042号公報参照)、オルガノポリシロキサン、有機ケイ素化合物で表面処理されたシリカ微粉末、無機質アンモニウム塩化合物からなる消泡剤組成物(特公平4-42043

号公報参照)、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端がビニルジメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシシリケート、シリカ微粉末、白金系触媒からなる消泡剤組成物(特開平5-184814号公報参照)が挙げられる。

【0004】 しかし、これら従来の消泡剤組成物は、強アルカリ性条件下では、主剤として用いたオルガノポリシロキサンの主鎖がいずれも切断し、その消泡持続性が低下し、またその消泡性も満足できるものではないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、上記問題を解消するために銳意研究した結果、本発明に到達した。

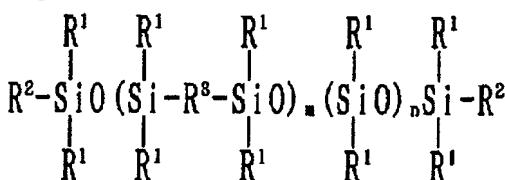
【0006】 すなわち本発明の目的は、強アルカリ性条件下で消泡性および消泡持続性が優れる消泡剤組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用】 本発明は、

(A)一般式:

【化2】



(式中、 R^1 はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、 R^2 は一価炭化水素基、水素原子および水酸基からなる群から選択される基であり、 R^3 はアルキレン基であり、 m は2以上の整数であり、 n は0以上の整数であり、かつ $m \geq n$ である。) で表される液状有機ケイ素重合体

100重量部および

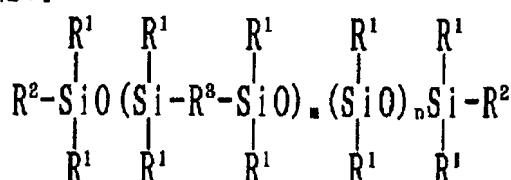
(B)比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるシリカ微粉末

1~50重量部からなる消泡剤組成物に関する。

【0008】 本発明の消泡剤組成物について詳細に説明する。

【0009】 (A)液状有機ケイ素重合体は本組成物の主剤であり、一般式:

【化3】

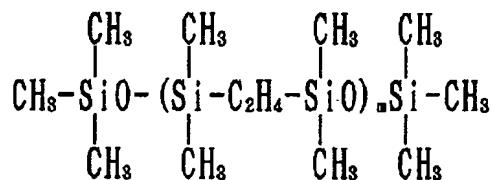


で表される。上式中、R¹はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、ブロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニル基等のアラルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、上式中、R²は一価炭化水素基、水酸基および水素原子からなる群から選択される基であり、一価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、ブロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニル基等のアラルキル基が例示される。また、上式中、R³はアルキレン基であり、具体的には、エチレン基、ブロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基が例示される。また、上式中、mはシルアルキレンシロキサン単位の重合度を示す2以上の整数であり、また、nはジオルガノシロキサン単位の重合度を示す0以上の整数である。また、mはn以上の数であることが必要である。

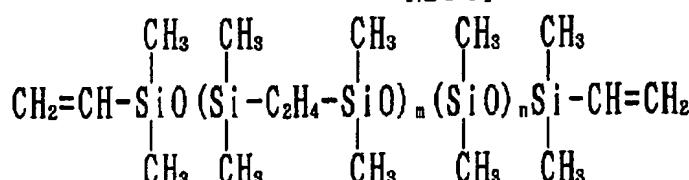
【0010】(A)成分の粘度は特に限定されず、常温で液状であればよいが、本発明の組成物を調製しやすいことから、25℃における粘度が5～50,000センチストークスの範囲であることが好ましく、特に100～10,000センチストークスの範囲であることが好ましい。このような(A)成分として、具体的には、下式で表される液状有機ケイ素重合体が例示される。

【0011】

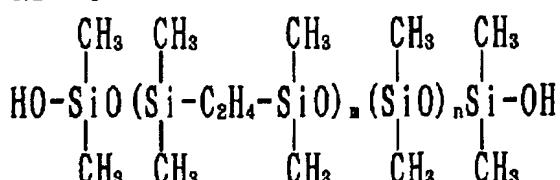
【化4】



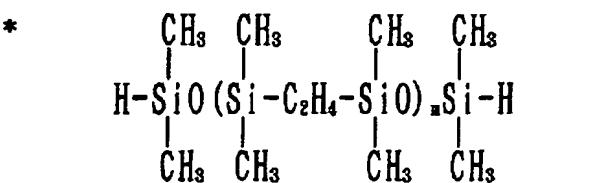
【化5】



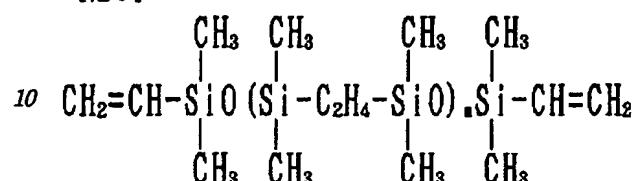
【化11】



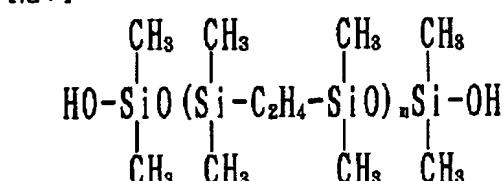
【化12】



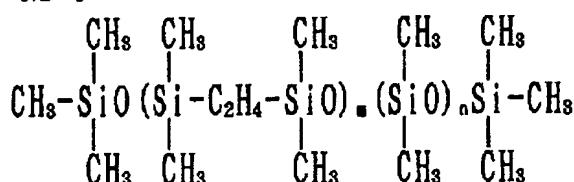
【化6】



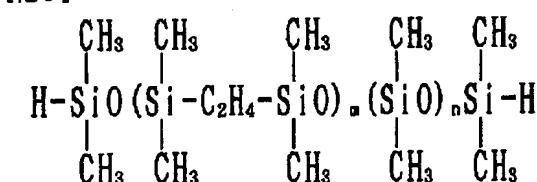
【化7】



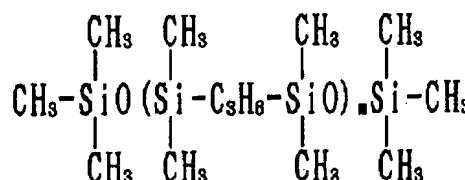
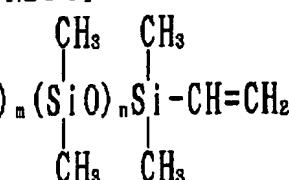
【化8】



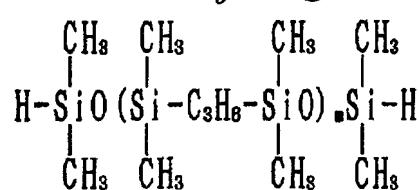
【化9】



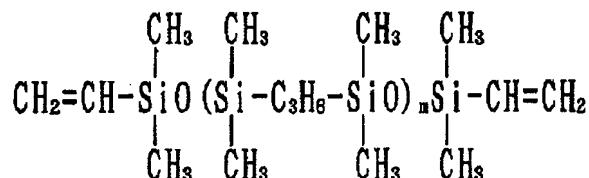
* 【化10】



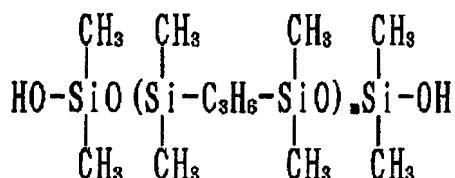
【化13】



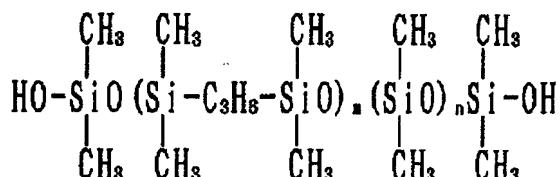
[化14]



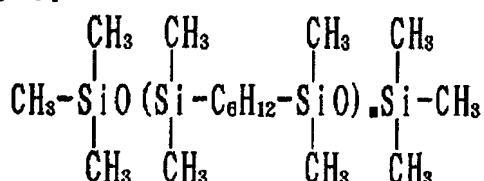
【化15】



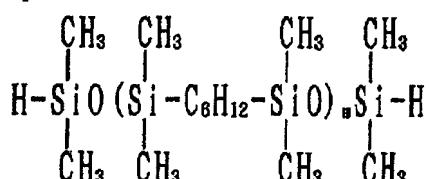
【化19】



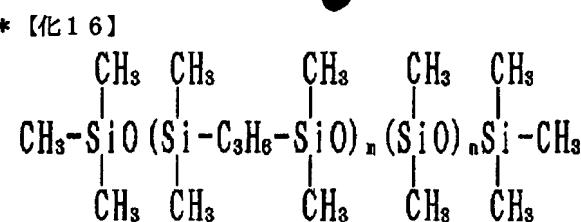
[14,2,0]



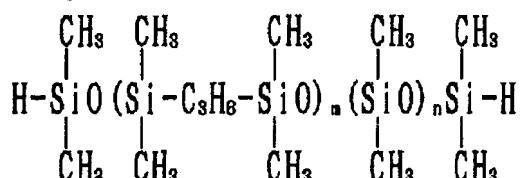
[化21]



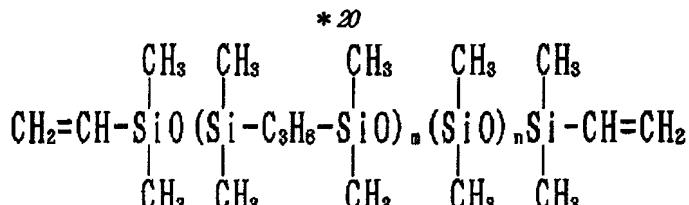
[K2 2]



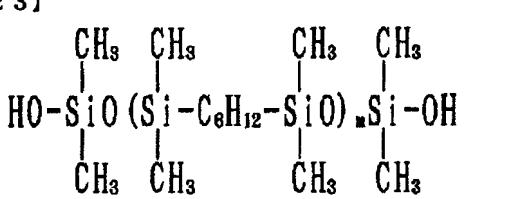
【化 17】



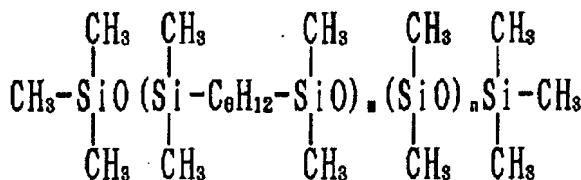
[化18]



1460-01

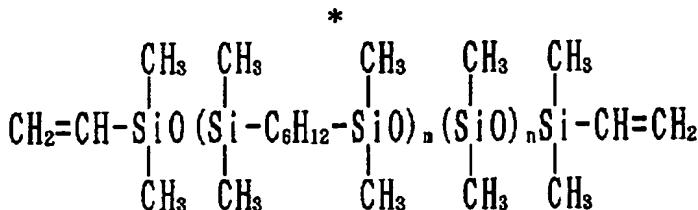
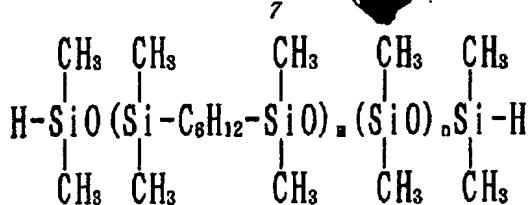


40 【化24】

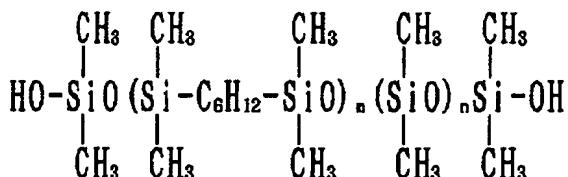


[化25]

*【化26】



【化27】



(上式中、mおよびnは前記と同様である。)

【0012】このような(A)成分を調製する方法は特に限定されず、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニルジシロキサン等の1, 3-ジハイドロジエンジシロキサンと、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジアリルジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサン等の1, 3-ジアルケニルジシロキサンとを白金系触媒の存在下で付加反応する方法、分子鎖両末端にケイ素原子結合水素原子を有するポリシリアルキレンジシロキサンと分子鎖両末端にビニル基を有するジメチルポリシロキサンとを白金系触媒の存在下で付加反応する方法、分子鎖両末端にビニル基を有するポリシリアルキレンジシロキサンと分子鎖両末端にケイ素原子結合水素原子を有するジメチルポリシロキサンとを白金系触媒の存在下で付加反応する方法、分子鎖両末端にシラノール基を有するポリシリアルキレンジシロキサンと分子鎖両末端にシラノール基またはケイ素原子結合水素原子を有するジメチルポリシロキサンとを縮合反応用触媒の存在下で縮合反応する方法、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン等の α , ω -ジハイドロジエンジシロキサンオリゴマーと1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ジビニルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチル-1, 7-ジビニルテトラシロキサン等の α , ω -ジアルケニルシロキサンオリゴマーを白金系触媒の存在下で付加反応する方法が例示される。

【0013】(B)微粉末シリカは本組成物に強アルカリ性条件下での優れた消泡性および消泡持続性を付与するための成分である。(B)成分の種類は特に限定されないが、その比表面積は50m²/g以上であることが必要であり、特に100m²/g以上であることが好ましい。これは、(B)成分の比表面積が50m²/g未満であると、(B)成分の(A)成分中への分散性が著しく低下し、得られた組成物の消泡性が低下するためである。このような(B)成分として具体的には、ヒュームドシリカ、焼成シリカ微粉末、沈澱シリカ微粉末、シリカエロゲル、石英微粉末、溶融シリカ微粉末が例示される。

【0014】また、(B)成分を直接(A)成分に配合することができるが、あらかじめ(B)成分の表面を各種オルガノシラン化合物またはオルガノシロキサンオリゴマーによって疎水化処理したものを配合してもよく、また(B)成分を(A)成分に配合する際に系中に各種オルガノシラン化合物またはオルガノシロキサンオリゴマーを配合してもよい。(B)成分を処理するためのオルガノシラン化合物またはオルガノシロキサンオリゴマーは周知の化合物を用いることができ、オルガノシラン化合物としては、例えば、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルシラザン、ジメチルジアルコキシシランが挙げられ、オルガノシロキサンオリゴマーとしては、例えば、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルハイドロジエンジシロキサンオリゴマー、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが挙げられる。

【0015】本発明の組成物において、(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して1~50重量部の範囲である。これは、(B)成分の配合量が、(A)成分100重量部に対して、1重量部未満であると、消泡性および消泡持続性が低下するためであり、またこれが50重量部をこえると、均一な消泡剤組成物を調製することが困難となるためである。

【0016】本発明の消泡剤組成物は、上記の(A)成分と(B)成分を均一に混合することにより調製することが

できる。本発明の組成物を調製する方法は特に限定されず、例えば、(A)成分と(B)成分を均一になるまで混合する方法、(A)成分を攪拌しながら、(A)成分中に所定量まで(B)成分を配合していく方法、(A)成分の一部に(B)成分を均一に混合し、次いでこれに残りの(A)成分を配合して混合する方法、さらには(A)成分と(B)成分からなる均一な組成物を調製した後、この組成物を30℃～200℃、好ましくは50～150℃に加熱攪拌する方法が挙げられる。また、本発明の組成物を調製する際に加熱処理を行なう場合には、系中に硫酸等の酸性触媒を微量添加しておくことが好ましい。また、本発明の組成物を調製する装置は、加熱と攪拌ができる装置であることが好ましいがこれに限定されるものではなく、例えば、ホモミキサー、ボールミル、コロイドミル、三本ロールが挙げられる。

【0017】本発明の消泡剤組成物には、上記(A)成分と(B)成分以外の成分として、本発明の目的を損なわない限り任意の成分として、例えば、オルガノアルコキシラン、オルガノハロシラン、オルガノシラザン等のシラン化合物；水酸化アルミニウム微粉末、水酸化カルシウム微粉末、水酸化マグネシウム微粉末等の金属酸化物微粉末；マイカ等のリン片状充填剤；ジオルガノポリシロキサン、エポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン、アミノ基含有ジオルガノポリシロキサン等のジオルガノポリシロキサン；その他顔料、染料等を配合することができる。

【0018】また、本発明の消泡剤組成物は、対象とする起泡系の種類によって有機溶剤型、水系エマルジョン型、固形状等の形態をとることができる。本発明の消泡剤組成物の対象とする起泡系が油系または有機溶剤系である場合には、本発明の消泡剤組成物を有機溶剤で希釈して使用することが好ましい。希釈するための使用する有機溶剤は本発明の組成物を均一に分散できるものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロヘキサン、キシレン、石油ナフサ等の炭化水素系有機溶剤；パーカロルエチレン、プロモクロルエタン、ジクロルブタン等のハロゲン化炭化水素系有機溶剤；トリエチルアミン、ブチルアミン、トリブチルアミン等のアミン系有機溶剤；イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール系有機溶剤；ヘキシリルエーテル、ブチルセロソルブ、ジオキサン等のエーテル系有機溶剤；メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系有機溶剤；酢酸エチル、セロソルブアセテート、ブロピオン酸エチル等のエステル系有機溶剤；酢酸、ブロピオン酸等のカルボン酸系有機溶剤が挙げられる。また、本発明の消泡剤組成物の対象とする起泡系が水系である場合には、本発明の消泡剤組成物を、水、界面活性剤および任意の成分として保護コロイド剤を配合して、これを乳化して水系エマルジョン型とすることが好まし

い。また、本発明の消泡剤を固体粉末消泡剤として使用することができる。

【0019】

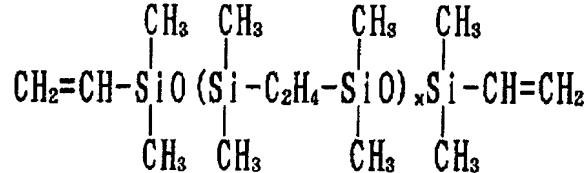
【実施例】本発明の消泡剤組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度の値は25℃において測定した値であり、消泡性および消泡持続性の評価は次の様にしておこなった。

【0020】<消泡性および消泡持続性の評価>100ミリリットルメスフラスコに消泡剤組成物0.50gを10正確にはかりとり、これに第3級ブタノールを添加して100ミリリットルとして、消泡剤組成物の第3級ブタノール溶液を調製した。また、1.5重量%—ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル系界面活性剤【三洋化成工業(株)製；オクタポール100】の水溶液に、水酸化カリウムのペレットを溶解して、pH13のアルカリ性水溶液を調製した。このアルカリ性水溶液100ミリリットルを300ミリリットルふた付きガラス瓶に投入し、これを振とう機にセットし、10秒間振とうして起泡させた。直ちに、先に調製した消泡剤組成物の第203級ブタノールをピペットを1.0ミリリットルを添加して、泡が消えるまでの時間を測定した。泡が消える時間が10秒以下である場合を○、11秒～20秒である場合を△、21秒をこえる場合を×として評価した。さらに、このものを振とう機にセットし、10秒間振とうして起泡させた後、泡が消えるまでの時間を測定した。この操作を繰り返し行ない、破泡するまでの時間が2分以上となった時点での繰り返し回数を求め、これを消泡持続性として評価した。

【0021】【実施例1】

式：

【化28】

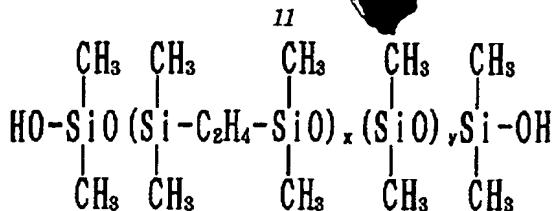


(式中、xは2以上の整数である。)で表される、粘度3000センチポイズの液状有機ケイ素重合体100重量部と比表面積が300m²/gである沈降性シリカ微粉末10重量部とを、室温で1時間混合した。この混合物に硫酸0.01重量部を加えて、60℃で2時間混合して、本発明の消泡剤組成物を調製した。この組成物について、消泡性および消泡持続性を評価した。その結果を表1に示した。

【0022】【実施例2】

式：

【化29】

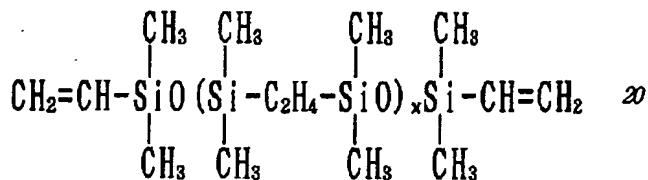


(式中、xは2以上の整数であり、yは1以上の整数であり、かつx:y=3:1である。)で表される、粘度200センチボイズの液状有機ケイ素重合体100重量部、比表面積が300m²/gである沈降性シリカ微粉末10重量部を室温で1時間混合した。この混合物を60℃で2時間混合することにより、本発明の消泡剤組成物を調製した。この組成物について、消泡性および消泡持続性を評価した。その結果を表1に示した。

【0023】【実施例3】

式:

【化30】



10 【0024】【比較例1】実施例1において、液状有機ケイ素重合体の代わりに、粘度3000センチボイズのポリジメチルシロキサンを用いた以外は実施例1と同様にして消泡剤組成物を調製した。その組成物について、消泡性および消泡持続性を評価した。その結果を表1に示した。

【0025】

【表1】

*

	本発明				比較例
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	
消泡性	○	○	○	△	
消泡持続性	11	9	10	3	

【0026】

【発明の効果】本発明の消泡剤組成物は、(A)成分と(B)成分からなり、特に(A)成分としてシルアルキレン

シロキサン単位を有する液状有機ケイ素重合体を配合しているので、強アルカリ性条件下での消泡性および消泡持続性が優れるという特徴を有する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)